

POST-COMBUSTION CATALYSTS

Patent number: WO9201505
Publication date: 1992-02-06
Inventor: MONCEAUX LAURENCE ANNIE (FR); COURTINE PIERRE EUGENE (FR); XIAN HUA (FR); SRI RAHAYU WURYANINGSIH (FR)
Applicant: SPECIALITES ET TECH EN TRAITEM (FR)
Classification:
- **international:** B01D53/94; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656; B01J23/89; F02B3/06; B01D53/94; B01J23/00; B01J23/54; B01J23/89; F02B3/00; (IPC1-7): B01D53/36; B01J23/00
- **european:** B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656B; B01J23/89G4
Application number: WO1991FR00609 19910724
Priority number(s): FR19900009502 19900725

Also published as:

-  EP0540635 (A1)
-  FR2665089 (A1)
-  EP0540635 (B1)

Cited documents:

-  EP0255625
-  US4049583
-  WO8905186
-  EP0337730

BEST AVAILABLE COPY

[Report a data error here](#)

Abstract not available for WO9201505

Abstract of corresponding document: **FR2665089**

The invention relates to catalysts for the treatment of combustion gases. The catalysts include an active phase of the perovskite type having the general formula: $L_xL'^{1-x}M_yM'^z\text{P}\text{H}_1^{1-y-z}\text{O}_3$, wherein L is an element selected amongst lanthanides and rare earths, L' is an element selected amongst Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb or Na; M is a transition metal selected amongst Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu; M' is at least one metal selected amongst Pt, Ru, Pd, Rh; PHI is a cationic lacuna; $0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z < 0.08$, with $0.85 < y+z \leq 1$. The catalysts of the invention are particularly useful for purifying exhaust gas from diesel engines, particularly for the removal of soot.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

① 日本国特許庁 (JP)
② 公表特許公報 (A)

① 特許出願公表
平5-509033

③ Int. CL' 請別記号 厅内整理番号
B 01 J 23/64 104 A 8017-4C
B 01 D 53/36 ZAB 8042-4D
104 A 8042-4D

④ 公表 平成5年(1993)12月16日
審査請求未請求
予備審査請求有 部門(区分) 2(1)

(全 8 頁)

⑤ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑥ 特 願 平3-513200
⑦ 出 願 平3(1991)7月24日

⑧ 題詠文提出日 平5(1993)1月22日

⑨ 国際出願 PCT/FR91/00609

⑩ 國際公開番号 WO92/01505

⑪ 國際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ⑫ 1990年7月25日 ⑬ フランス(FR) ⑭ 90/09502

⑮ 発明者 モンソー, ローランス アニー フランス国、エフー-60750 ショアジー オウバツク、ルイ・ヴィ
クトル・ユゴー 1695

⑯ 出願人 スペシャリテ・エ・テクニー フランス国、エフー-60240 フルーリー ラ・ヌーヴイレット・ジ
ク・ザン・トレイトマン・ド・
シユルフェース・エステーテー
エス

⑰ 代理人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

⑱ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R
(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S
E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. 一般式

$$L_1, L'_1-x M_y M'^z \oplus 1-y-z O_2 \quad (1)$$

を有し、ここに

L₁はランタニードと錫土系から選択した元素を示し、
L'₁はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、Rbおよび
R₁はMnから選択した元素を示し、

M_yはCr、Mo、Fe、Co、NiおよびC₆₀から選
択された遷移金属を示し、

M'_zはP₂O₅、R₂O、P₂O₅から選択された少なくとも一種の金属を示し、

O₂はカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、
0 < x < 0.5, 0.85 < y < 1, 0 < z < 0.08,
0.85 < z + x < 1 であるペロブスカイト型の活性相
を有する固溶ガスの燃焼用の触媒。

2. L₁はL₁、Y、Nd、Prを示し、L'₁はSrを示し、M_yがMnまたはC₆₀を示すことを特徴とする請求項1記載の触媒。

3. L₁がL₁を示すことを特徴とする請求項2記載の触媒。

4. これらが押しだし成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。

5. これらが支持体上に蓄積されていることを特徴とする請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項5記載の触媒。

7. M'_zが少なくともP₂O₅またはP₂O₅を示すことを特徴とする請求項1または6記載の触媒。

8. M'_zが少なくともR₂OまたはR₂O₅を示すことを特徴とする請求項1または7記載の触媒。

9. 0 < x < 0.1, y + z < 1, また 0.85 < y <
1であることを特徴とする請求項1乃至8の任意1項記
載の触媒。

10. ディーゼル燃焼からの瓦を含む廃燃ガスの燃焼用
であって特に次の式を有する触媒：

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pd_{0.001} O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Ba_{0.008} \oplus 0.002 O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} \oplus 0.001 O_2$$

を使用する請求項1乃至8の任意1項記載の触媒の使
用。

11. ガソリン酸化燃焼ガスの燃焼用であって特に次の
式を有する触媒：

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pt_{0.008} \oplus 0.002 O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Rh_{0.008} \oplus 0.002 O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pt_{0.008} Rh_{0.008} \oplus 0.004 O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Rh_{0.008} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_2$$

を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の
利用。

12. 石油燃焼ボイラーカラの燃焼ガスの燃焼に請求項

後燃焼用触媒

1乃至9の任項1項記載の触媒の使用。

13. ゾルーゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でのし、L' およびMの酸化物とM'の酸化物の混合から発生することを特徴とする請求項1乃至10の任項1項記載の触媒を製造する方法。

14. L、L' およびMの前駆体はくえん酸の水溶液に溶解しこれに金金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶漬を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. L、L' およびMの前駆体はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の金金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

な贵金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。

本発明の目的は後燃焼用触媒の1種を提供するものである。

本発明の別の目的はディーゼル機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の排気ガス処理にこれら触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

【発明の開示】

本発明は下記に記載の一式式を有するペロブスカイト(perovskite)型の活性相を有する排気ガス処理用の触媒に関するものである。



ここに、

Lはランタニードと隕土層から選択した元素を示し、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbおよびNdから選択した元素を示し、

MはCr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

$$0 < x < 0.5, 0.85 < y \leq 1, 0 \leq z < 0.0$$

【技術分野】

本発明は排気ガスの後燃焼用の触媒に関するものである。

【背景技術】

排気ガスを浄化するのに使用する触媒は2種のカテゴリーに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気へ転換する金属化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を直接に還元する3元触媒。

熱気ガスを処理するに從来から使用されている触媒は大比表面積を有しコードエライトヘニカム(cordierite honeycomb)を覆っている安定化アルミナ層上にできるだけ細かく贵金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、重金属のシングラーリングとアルミニナの酸化の為に時間と共に劣化する。

固体が形成され、または金属が粒子の内部または外部に分離し、または酸化のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の関係では制御困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度のは少をもたらす。更に、このタイプの触媒は活性度を保証できない量の高価

$$B = 0.85 < y + z \leq 1, \text{である}.$$

本発明の触媒としては、Lは好ましくはLi、Y、Nd、およびPrから選択された元素を示す。

好ましくは、L'はSr、L'はLiまたはNd、またMはMgまたはCaが有利である。

本発明による触媒は各種の発生源からの排気ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石油精製パイラーからのまたは内燃機関からの排気ガスの処理に使用できる。

式(1)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの排気ガスの净化に特に有用で、また特に他の触媒に有効である。重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、他の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは燃焼が不完全で散発的であることを示しているが、一方はと触媒との接触の場合には、大抵率の唯一信号を示し、非常に良好な燃焼を証明し、立って疑いのない触媒効果を示す。本発明の触媒の使用は更に他の点火温度と点火温度の差とを目だて縮少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の排気ガスプロバー、または他の燃焼による燃素の酸化物を有するガス(酸化炭素、炭化水素または重炭酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効率的である。

この場合少なくとも1種の重金属とカチオンラクナとを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(1)を有するが、ここで $0 < x < 0.01$ であ

特許平5-509033 (3)

り0.85<γ+ε<1である。

カチオンラクナの存在は表面に強く結合した微量元素をもたらし、從って触媒表面の酸化活性と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、白金率の供給ガスのような若干還元性の雰囲気においても効的に定常である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の触媒は還元による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていてPt⁴⁺の形のマトリックス中に包囲され、採用した型活性の為に一様である。從って、還元性の酸化物に酸化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなシンクリングによる活性度の減少と言ふような成はない。

マンガンまたはコバルトのルテニウムによる触媒は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に還元性の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルテニウムは還元性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性用は多種の方法で合成可能である。ソルゲル合成が特に選ばれる。

最初の方法では滑石粉、アルカリ土類および贵金属を多く選択金属は硝酸塩の形で所要の組合で（化学当量でもうそでなくとも）導入し次にくえん酸の水溶液中に生

成しながら固結して溶解する。贵金属（PtとRu）はヘキサクロロ白金酸または塩化ルテニウムの形で導入する。この溶液の固結蒸発槽中の真空中での70℃での蒸発によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450℃で焼成するが、酸化物の形成が熱い脱熱性であるために還元は局部的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇（5℃/h）させる。得られた固体生成物は次に粗碎して良好な粒度成長を行わせ蒸留有機物質を除去するために6時間500℃で再度焼成する。

第2の方法では、滑石粉、アルカリ土類および贵金属を多く選択金属は硝酸塩の形で所要の組合で（化学当量でもうそでなくとも）エチレングリコールに溶解したくえん酸塩中に導入する。贵金属はヘキサクロロ白金酸および塩化ルテニウムの形で導入する。一度焼成した後、混合物は250℃程度の温度に還熱して大部分の硝酸分と有機化合物分とを除去する。得られた固体生成物を最初450℃に次に600℃に6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600℃よりも低いと所要の密度が形成されない。600℃よりも高いと、若干のシンクリングが生じて比表面積が減少して触媒の特性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または鉱物複合物の方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形またはコーンエライトのような粗大物で作られたハニカムの上に載せて使用できる。

20乃至30μmの程度の厚さの高度に一様な沈着をするインプレグキーション法は活性相の合成の液クエット法においてプラネットリーラインダーで12時間の浴めによってスラッジを形成することとなる。支持体は次に蒸留水中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気流によって通路の閉塞を防止する。インプレグキートした支持体は600℃の程度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物をインプレグキーション設備を必要とするアルミナ上へ沈着させた贵金属から成る触媒の場合とは相反して1回のインプレグキーション工程で得られる。

本発明は、触媒が贵金属を非常に強かに有するまたは全然なしであることで区別されるがこれは白金率の佔用および贵金属の活性に因縁して非常に有利である。

【実施例】

本発明を以下の例示を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン燃焼排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は直径2mm、長さ2mmの押出しの形であり、ガスは次の組成、H₂O=10%

CO₂=13%

CO = 1.25%

C₃H₈=400ppm

NO = 2000ppm

O₂ = 0.75%

N₂ = 74.76%を有し、
VVE = 100000hr⁻¹

例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す：

$$L = 0.1 \text{ Sr } 0.1 \text{ Mn } , \text{ Pt }_x \text{ O }_{1-y-z} \text{ O}$$

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。例1はガス中に存在するCOと炭化水素（BC）を矢印D 0%および98%を実験するに必要とする温度の組を示す。比較の為に球状アルミナ上への白金（質量で0.3%）で構成される触媒の特性も示す。

表1

触媒	C _{CO50%}	C _{CO98%}	C _{BC50%}	C _{BC98%}
1 Pt/Al ₂ O ₃				
2 La 0.1 Sr 0.1 Mn O ₃				
3 La 0.1 Sr 0.1 Mn _{0.9} O ₃				
4 La 0.1 Sr 0.1 Mn _{0.99} Pt _{0.001} O ₃				
5 La 0.1 Sr 0.1 Mn _{0.9} Pt _{0.008} O ₃				

(表1結果)

	815℃	>850℃	815℃	465℃
1	815℃	>850℃	815℃	465℃
2	400℃	>850℃	815℃	400℃
3	815℃	>850℃	815℃	405℃
4	812℃	450℃	815℃	371℃
5	815℃	371℃	815℃	361℃

これらの結果は、良好な触媒がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した重金属を同時に有する活性剤によって得られることを示している。

図2

この例は3方向触媒を作る為にNO_xの還元に関してNi陽イオン置換ラクナに付属するルテニウムの作用と白金またはパラジウムに付属するルテニウムとラクナの作用を示す。

表IIは試験した触媒の成分を示す。

表II

触媒	成分
1 La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	
2 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.1} O ₃	
3 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.1} O ₃	
4 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pt _{0.008} O ₃	
5 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pt _{0.008} O ₃	
6 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pd _{0.01} O ₃	
7 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pt _{0.008} Pd _{0.001} O ₃	

表IIIはこの各種の触媒で得られた結果を始めたものである。

特許平5-509033 (4)

表III

触媒	C CO98%	C HC98%	C NO98%
3	>180°C	400°C	-
4	500°C	410°C	410°C
7	>150°C	400°C	520°C
8	480°C	400°C	350°C
9	380°C	380°C	380°C
10	170°C	250°C	340°C
11	470°C	480°C	380°C

マトリックス中へのルテニウムの導入がNO_xの減少をもたらし、ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの四重置換は3方向触媒を用ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付属する白金グループからの金属の過少量を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

表IV

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

表IV

触媒
a Pt/Al ₂ O ₃
b La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} O ₃
c La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} O ₃ *
d La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.01} O ₃
e La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.01} O ₃ *
f La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pt _{0.008} O ₃
g La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pt _{0.008} O ₃ *
h La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pd _{0.01} O ₃ *
i La _{0.05} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pd _{0.01} O ₃ *
j La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.008} Rh _{0.008} O ₃
k La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.008} Rh _{0.001} O ₃

*: 900°Cで空気中で5時間熱処理させた触媒

	CO	HC	NO
a	200°C	200°C	-
b	150°C	150°C	-
c	150°C	200°C	-
d	183°C	183°C	-
e	312°C	232°C	-
f	150°C	150°C	-
g	160°C	200°C	-
h	140°C	135°C	-
i	150°C	170°C	-
j	130°C	230°C	230°C
k	180°C	210°C	200°C

スタート温度は、触媒が熱的活性化の実行の有無に關係なしに支持された重金属型の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最も良い結果は重金属とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

図4：触媒の結果

測定は7-0重量%のカーボンプラックと1.5%のガスオイルと1.5%のエンジンオイルを含む合成油で行った。他のものおよび試験のための触媒と密接に混合した油（油/触媒の比は1.5重量%）に関する示差熱分析（DTA）を実施した。得られた曲線の解析によって2種の端的ピークがあることが判明した。

下表は第1回および第2端的ピークの頂点に先々対応する温度T₁とT₂および端的の終点温度T₃を示す。

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	350	470	720
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	370	480	680
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.01} O ₃	370	480	680

触媒重金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性的になることを示している。

特許平5-509033(5)

を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したものよりも活性度が強いことを示している。

図5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	780
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₃ 900°C	820	640	880
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₃ 800°C	280	450	570
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.9} Pd _{0.008} O _{1.012} O ₃ 900°C	300	520	870
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.8} Pd _{0.008} O _{1.012} O ₃ 800°C	280	460	880

ラキュナ材中の触媒は酸化かな贵金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

図6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	780
La _{0.1} Br _{0.12} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₃	280	650	470
La _{0.08} Sr _{0.1} Nb _{0.1} Ru _{0.1} O ₃	300	490	810
La _{0.1} Sr _{0.2} Nb _{0.158} Pt _{0.001} O ₃	280	480	880

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

要 約 書

本発明は燃焼ガスの處理用の触媒に関する。この触媒は一般式 L_x L'_{1-x} M_y M'_z O_{1-y-z} O₃ を有するペロブスカイト型の活性相を有し、ここでLはランタニードと鈰土類から選定された元素であり、L'はSr、Ca、Ba、Co、K、Bi、RbまたはNbから選定された元素であり、MはCr、Mn、Fe、Co、NiまたはCuから選定された遷移金属であり、M'はPt、Ru、Pd、Rhから選定された少なくとも1種の金属であり、O_{1-y-z} < 0.5、0.85 < y+z < 1、0.5 < x < 0.98で0.85 < y+z < 1である。本発明の触媒は特に酸の除去に関してディーゼル燃焼からの排気ガスの净化に特に有用である。

補正書の認証文提出書（特許法第184条の8）

平成5年1月22日

特許庁長官設

1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

2. 発明の名称

後燃焼用触媒

3. 特許出願人

名 称 スペシャリティ・エ・テクニータ・サン・トレイトマン・ド・シェルフェース・エステーテーエス

4. 代理人

住 所 東京都渋谷区虎ノ門一丁目19番10号

第6セントラルビル

電話 東京(03)3580-1826 (代表)

氏 名弁理士(6127)佐々木 康治



5. 補正書の提出年月日 1992年4月3日

および1992年10月21日

6. 附付書類の目録

(1) 補正書の認証文

1通

特許平S-509033 (6)

図5

	T ₁	T ₂	T ₃	
触媒なし	350	370	390	
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.008}	Pd _{0.001} O ₂ 900°C	325	360	380
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.008}	Pd _{0.001} O ₂ 800°C	280	450	575
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.008}	Pd _{0.008} O ₂ 900°C	300	520	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.008}	Pd _{0.008} O ₂ 800°C	290	490	650

ラチュナ付きの触媒は極端な贵金属、軽めくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまだ600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な活性を有することを示している。

図6

	T ₁	T ₂	T ₃	
触媒なし	350	370	390	
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.008}	Pd _{0.001} O ₂	280	450	575
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.008}	Pd _{0.001} O ₂ 800°C	300	480	610
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.008} Pd _{0.001} O ₂	280	450	650	

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

請求の範囲

1. 一般式

$$L_x L'_{1-x} M_y M'_{z-y} O_z \quad (1)$$

を有し、ここに、

Lはランクニードと青土鉱から選択した元素を示し、
L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, RbおよびNaから選択した元素を示し。

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された少なくとも1種の金属を示し。

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し。

0 ≤ 1-x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, 0.85 < z+y < 1であるペロブスカイト型の活性相を有する酸化ガスの處理用の触媒。

2. 一般式

$$L_x L'_{1-x} M_y M'_{z-y} O_z \quad (1')$$

を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し。

0 ≤ 1-x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, y+z=1であるペロブスカイト型の活性相を有する酸化ガスの處理用の触媒。

3. LはL_a, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがM'またはCoを示すことを特徴とする請求項

記載の触媒。

4. LがL'を示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが示し出しが形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項1乃至4の任1項記載の触媒。

7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRhまたはRbを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任1項記載の触媒。

10. 0 < x ≤ 0.01, y+z < 1, また, 0.85 < y+z < 1であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任1項記載の触媒。

11. ディーゼル燃焼からのCOを含む排気ガスの處理用であって特に次の式を有する触媒：

$$\begin{aligned} & La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.001} Pd_{0.001} O_2 \\ & La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.008} Pd_{0.008} O_{0.002} O_2 \\ & La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.01} O_{0.008} O_2 \end{aligned}$$

を使用する請求項1乃至10の任1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関排気ガスの處理用であって特に次の式を有する触媒：

特表平5-509033(7)

Lag. 0 Srg. 2 Hsg. 9 Ptg. 0.001 Φ 0.002 0₃
 Lag. 0 Srg. 2 Hsg. 9 Rbs. 0.001 Φ 0.002 0₃
 Lag. 0 Srg. 2 Hsg. 9 Ptg. 0.008 Rbs. 0.008 Φ 0.004 0₃
 Lag. 0 Srg. 2 Hsg. 9 Ptg. 0.001 0₃

を用いる結果第1乃至10の任意1項記述の結果の
位置。

13. 石油燃焼ダイラーからの燃焼ガスの処理に関する
1月第1回の任务1項記載の結果の使用。

14. ゾルゲル性を使用し、所要の化学当量の割合で
 L, L' および M の酸濃度および M' の先駆物質の溶度
 から出現することを特徴とする請求項1乃至10の任
 1項記載の触媒を対象する方法。

15. L, L' および M の網膜液はくえん液の水溶液に溶解しこれに量金属M'の1またはそれ以上の先駆濃度を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450°Cで焼成し、得られた試品を的確にして次に600°Cで焼成することを得てとする結果
14記載の方法。

16. L, L' および M の網膜塗はエチレングリコール中へのくえん酸の加熱に溶解され、これに 1 またはそれ以上の金属粉の先駆物質が添加され、網膜粉と有機化合物とは 250 度での熱処理によって結合され、得られた製品は 450 度で焼成し、粉砕して次に 600 度で焼成することを反復とする第 1 回 4 回の方法。

6 8 10 3 5 2

R 7100608
24 4976

This section lists the current FBI facilities relating to the personnel mentioned above. No chronological or sequential search report. The sections are to be completed in the following format: Office, Date, Page. The Executive Police Officer is in charge of all FBI facilities. The Executive Police Officer is in charge of all those personnel which are timely given for the purpose of information.

BEST AVAILABLE COPY

第1頁の続き

④Int.Cl.
B 01 J 23/84 認別記号 施内整理番号
ZAB 8017-4C

- ④発明者 クルティース, ピエール ユー フランス国、エフ-60200 コンピエーニュ、ルー シャルル・フ
ジエーヌ アル- 6
- ④発明者 ジアン, フア フランス国、エフ-60200 コンピエーニュ、スクワール シャル
ル・ガールニエ 3
- ④発明者 スリラハーヨ, ウーリアンジイ フランス国、エフ-60200 コンピエーニュ、スクオール カミー
ユ・エス・セーン 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.